

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/034519 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/96, 8/10, 4/88, D03D 15/12 2 丁目 1 3 番 1 号 東レ北園寮 Shiga (JP). 千田 崇史 (CHIDA, Takashi) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山 2 丁目 1 5 番 1 号 東レ晴園寮 Shiga (JP). 猪ヶ倉 周一 (IGAKURA, Shuichi) [JP/JP]; 〒525-0037 滋賀県 草津市 西大路町 1 0 番 5-7 1 3 号 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10579
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2001-317813 2001 年 10 月 16 日 (16.10.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都 中央区 日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 幹夫 (INOUE, Mikio) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園山

(54) Title: FUEL CELL-USE CARBON FIBER WOVEN FABRIC, ELECTRODE ELEMENT, FUEL CELL, MOBILE UNIT, AND PRODUCTION METHOD FOR FUEL CELL-USE CARBON FIBER WOVEN FABRIC

(54) 発明の名称: 燃料電池用の炭素繊維織物、電極体、燃料電池、移動体、および、燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法

(57) Abstract: A fuel cell-use carbon fiber woven fabric, especially a carbon fiber woven fabric preferably used for the electrode diffusion layer of an electrode element in a fuel cell. The electrode diffusion layer of an electrode element in a fuel cell, requiring conductivity, gas diffusing/permeating features, and strength that withstands handling, is formed from carbon fiber woven fabrics as is widely known. The conventional carbon fiber woven fabric poses such problems that deformation by compression is large, the dimension of a fuel cell is significantly changed by pressurizing, irregularities by weave texture are large, and contact resistance is large. A carbon fiber woven fabric used for a fuel cell-use carbon fiber woven fabric has an average size of warps and wefts constituting the woven fabric of 0.005-0.028 g/m, and a woven density of the warps and/or wefts of 20 pieces/cm.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、燃料電池用の炭素繊維織物、特に燃料電池における電極体の電極拡散層として好ましく用いられる炭素繊維織物等に関する。

燃料電池における電極体の電極拡散層には、導電性、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度等が必要とされ、前記の電極拡散層を炭素繊維織物で形成することが知られている。しかし、従来の炭素繊維織物では、圧縮による変形が大きく、加圧により燃料電池の寸法が大きく変化する等の問題があったり、織り目による凹凸が大きく、接触抵抗が大きくなる等の問題があった。

本発明は、燃料電池用の炭素繊維織物として、該織物を構成する経糸および緯糸の平均繊度が0.005乃至0.028g/m、該経糸および／または該緯糸の織り密度が20本/cm以上である炭素繊維織物を用いることによって、上記の問題の解決を図った。

明 細 書

燃料電池用の炭素繊維織物、電極体、燃料電池、移動体、および、燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法

技術分野

本発明は、燃料電池用の炭素繊維織物、該炭素繊維織物が用いられた電極体、該電極体が用いられた燃料電池、該燃料電池が用いられた移動体、および、前記燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法に関する。特に、固体高分子型燃料電池における電極体の電極拡散層として好ましく用いられる緻密で厚さの薄い燃料電池用の炭素繊維織物に関する。

背景技術

燃料電池の電極拡散層には、集電機能および電極反応に関与する物質の拡散・透過性が要求される。また、電極拡散層を構成する材料には、導電性、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度等が必要とされる。

このような燃料電池の電極拡散層を形成する材料として、JP, 06-20710, A、JP, 07-326362, A、あるいは、JP, 07-220735, Aに記載されている炭素短繊維を炭素で結着してなる多孔質炭素板が知られている。しかしながら、この多孔質炭素板は、連続した長尺の形態とすることが難しく、また、電極製造時や電池に組んだときの加圧により、結着炭素が壊れやすいという問題がある。

電極拡散層の形成に用いられる連続した長尺の形態が可能な材料として、炭素繊維織物が知られている。この炭素繊維織物の例として、US, 4, 293, 396, Aに記載の Stackpole Fibers Company 製の

” PANEX PWB-3”、あるいは、JP, 10-261421, Aに記載のテキストロンスペシャリティマテリアルズ社製の” AVCARB”がある。

この” PANEX PWB-3”は、連続した長尺の材料が得られるものの、この炭素繊維織物を電極拡散層として用いると、圧縮による変形が大きく、加圧により燃料電池の電池寸法が大きく変化したり、セパレーター溝を塞いでしまう問題があった。また、織り目による凹凸が大きく触媒層塗布が難しいために、接触抵抗が大きくなる問題があった。更に、織り糸が太いままで、織物の目付を小さくした場合、繊維間の隙間が大きくなり、触媒層の脱落が起こる問題点があった。

本発明は、従来の技術における上述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、圧縮による変形が小さく、厚みが薄く、電気抵抗の小さい電極拡散層用に好適な燃料電池用の炭素繊維織物を提供することにある。また、他の目的は、本発明に係る燃料電池用の炭素繊維織物を用いた電極体、この電極体を用いた燃料電池、および、この燃料電池を用いた移動体を提供することにある。更に、他の目的は、本発明に係る燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、該織物を構成する経糸および緯糸の平均繊維度が、 0.005 乃至 0.028 g/m 、該経糸および／または該緯糸の織り密度が、 20 本/cm 以上であることを特徴とする。

前記織物の目付が、 50 乃至 150 g/m^2 であることが好ましい。

前記織物の厚さが、 0.1 乃至 0.3 mm であることが好ましい。

前記経糸および／または前記緯糸の織り密度を N （本／ cm ）とし、糸幅を W （ cm ／本）としたとき、 $N \times W$ の値が、 0.6 以上であるこ

とが好ましい。

前記織物の圧縮によるつぶれが、 0.15 mm 以下であることが好ましい。

前記経糸および／または前記緯糸が、紡績糸であることが好ましい。

前記織物の電気抵抗が、 $30\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ 以下、かつ、 $14\text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ の空気を前記織物の厚さ方向に透過させたときの差圧が、 5 mmHg 以下であることが好ましい。

前記織物の炭素繊維表面上の炭素原子数に対する酸素原子数の比が、 0.06 以上であり、 0.17 未満であることが好ましい。

前記織物が、カーボンブラックをその表面および／またはその内部に含むことが好ましい。

前記織物が、撥水性の物質を含むことが好ましい。

本発明の燃料電池用の電極体は、上記本発明の燃料電池用の炭素繊維織物のいずれかにより形成されている。

この電極体は、上記本発明の燃料電池用の炭素繊維織物のいずれかにより形成された電極拡散層からなることが好ましい。

この電極拡散層に、触媒層が層状に配置されていることが好ましい。

この電極拡散層に、触媒層と高分子電解質膜とが層状に配置されていることが好ましい。

本発明の燃料電池は、上記本発明の電極体のいずれかにより形成されている。

この燃料電池において、前記電極体に対し、溝付きセパレータが設けられていることが好ましい。

本発明の移動体は、上記燃料電池のいずれかが搭載されてなる。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法は、炭素繊維の前駆体繊維からなる前駆体繊維織物をその厚さ方向に加圧する加圧工程と該前

駆体繊維織物を炭化する工程とを含むことを特徴とする。

この燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法において、前記加圧工程が、 300°C 以下の加熱温度で、 5 乃至 500 kg/cm の加圧圧力で行われることが好ましい。

この燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法において、前記炭素繊維の前駆体繊維が、アクリル耐炎化繊維であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、該織物を構成する経糸および緯糸の平均繊維度が、 0.005 乃至 0.028 g/m であることが必要である。この平均繊維度は、 0.01 乃至 0.026 g/m であることが好ましく、 0.013 乃至 0.022 g/m であることが更に好ましい。平均繊維度が 0.028 g/m を越えることは、織物が厚くなったり、織り糸間の隙間が大きくなったりするため、好ましくない。

平均繊維度は、織物の目付を $A\text{ (g/m}^2\text{)}$ 、経糸の密度を $N_w\text{ (本/cm)}$ 、および、緯糸の密度を $N_f\text{ (本/cm)}$ とすると、次式(I)で求められる。

$$\text{平均繊維度 (g/m)} = A / (N_w + N_f) / 100 \quad \dots\dots\dots (I)$$

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の経糸および/または緯糸の織り密度は、 20 本/cm 以上であることが必要である。

この織り密度は、 22 本/cm 以上であることが好ましい。織り密度が低すぎると、織り糸間の隙間が大きくなり、触媒層の脱落が起こったり、電解質膜が乾燥しやすく、高い電池特性が得られないなどの問題が起こりやすくなる。経糸、緯糸とも上記織り密度の値を満たすことが特に好ましい。織り密度が増すと製織速度が遅くなりコスト増につながるため、織り密度は、 35 本/cm 以下であることが好ましく、 30 本/cm

cm以下がであることが更に好ましい。

前記平均織度の測定、ならびに、前記織り密度の測定において、織物から経糸と緯糸の区別ができない場合は、任意の方向の糸を経糸としそれ以外の糸を緯糸とする。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の目付は、50乃至150 g/m²であることが好ましく、70乃至120 g/m²であることがより好ましく、80乃至98 g/m²であることが更に好ましい。

目付が低すぎる場合、織物を構成する織り糸間の隙間が大きくなり、触媒層の脱落が起こったり、電解質膜が乾燥しやすく高い電池特性が得られないなどの問題が起こりやすくなる。目付が高すぎる場合、織物の製造が難しくなるほか、織物が厚くなる傾向があり、厚くなった結果、加圧により燃料電池の電池寸法が大きく変化したり、セパレーター溝を埋める等の問題が起こりやすくなる。なお、織物にカーボンブラックや樹脂等が付着している場合は、これらの付着物を取り除いた重量を炭素繊維織物の目付とする。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の厚さは、0.1乃至0.3 mmであることが好ましく、0.13乃至0.25 mmであることがより好ましく、0.15乃至0.20 mmであることが更に好ましい。この厚さは、炭素繊維織物を面圧で0.15 MPaの加圧をしたときの厚さである。

厚さが薄すぎる場合、電解質膜が乾燥しやすく、高い電池特性が得られないなどの問題が起こりやすくなる。また、厚さが厚すぎる場合、加圧により燃料電池の電池寸法が大きく変化したり、セパレーター溝を埋める等の問題が起こりやすくなる。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の経糸および/または緯糸の織り密度をN（本/cm）とし、糸幅をW（cm/本）としたときのこれら

の積 $N \times W$ の値は、0.6以上であることが好ましく、0.65以上であることがより好ましく、0.7以上であることが更に好ましい。

糸幅 W は、織物を面に垂直な方向から見た幅とする。糸幅 W は、SEM写真などにより拡大して測定しても良い。経糸、緯糸双方の $N \times W$ の値が、0.6以上を満足していることが好ましい。

ここでも、織物から経糸と緯糸の区別ができない場合は、任意の方向の糸を経糸としそれ以外の糸を緯糸とする。

$N \times W$ の値が小さすぎる場合、織り糸間の隙間が大きく、触媒層の脱落が起こったり、表面が粗いため、触媒層やセパレーターとの接触が不十分になったり、電解質膜が乾燥しやすく、高い電池特性が得られないなどの問題が起こることがある。 $N \times W$ の値は、0.96以下であることが好ましく、0.90以下であることがより好ましく、0.85以下であることが更に好ましい。 $N \times W$ の値を高くすると製織が難しくなり、製織速度が遅くなりコスト増につながる。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の圧縮によるつぶれは、0.15 mm以下であることが好ましく、0.12 mm以下であることがより好ましく、0.10 mm以下であることが更に好ましい。

圧縮によるつぶれは、面圧0.15 MPaでの厚さと面圧1.5 MPaでの厚さとの差とする。圧縮によるつぶれが大きい場合、スタック締め付けが難しく、高さが一致し難くなり、織物がセパレーター溝を埋める等の問題が発生することがある。

本発明の炭素繊維織物を構成する経糸および／または緯糸が紡績糸であることが好ましい。紡績糸はその内部に多くの空隙を有するので、気体や水の透過性が向上する。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の電気抵抗は、 $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $25 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 以下であることがより好まし

く、 $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 以下であることが更に好ましい。電気抵抗が高いと、燃料電池の電極に使用した場合、電圧ロスが大きくなる。

電気抵抗の測定方法は次の通りである。幅 50 mm 、長さ 200 mm 、厚み 1.5 mm の平滑表面を有するガラス状炭素板に幅 50 mm 、長さ 200 mm 、厚み 0.1 mm の銅箔を重ねたものを2枚用意する。これを試験電極と呼ぶ。2枚の試験電極をガラス状炭素板同士を向かい合わせて中央部で直交するように重ねる。炭素繊維織物を面積 $S \text{ (cm}^2\text{)}$ にカットして、炭素繊維織物の面積に対して 0.98 MPa の圧力となるよう加圧する。2枚の試験電極の1端に電流用の端子を設け、他端に電圧用の端子を設ける。電流用の端子を用いて2枚の試験電極の間に 1 A の電流を流す。電圧用端子間の電圧 $V \text{ (V)}$ を測定し、次式(II)により抵抗 $R \text{ (m}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$ を算出する。

$$R = 1,000 \text{ V} \times S \dots\dots\dots \text{(II)}$$

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の厚さ方向に $14 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{sec}$ の空気を透過させたときの差圧は、 5 mmAq 以下であることが好ましく、 0.2 乃至 2 mmAq であることがより好ましく、 0.4 乃至 1.5 mmAq であることが更に好ましい。差圧が大き過ぎる場合、空気や水素および水の透過性が低く、電池電圧が低くなる傾向があり、差圧が小さ過ぎる場合、水分が乾燥しやすく、膜の抵抗が高くなる傾向がある。なお、織物にカーボンブラックや樹脂等が付着している場合、これらの付着物を取り除いてから差圧を測定する。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物を構成する炭素繊維表面上の、炭素原子数に対する酸素原子数の比は、 0.06 以上 0.17 未満であることが好ましく、 0.10 以上 0.16 以下がより好ましく、 0.11 以上 0.15 以下が更に好ましい。

炭素繊維織物の炭素繊維表面上の炭素原子数に対する酸素原子数の比

(O/C) は、次式で定義される。

$$O/C = (\text{繊維表面上の酸素原子の比率}) / (\text{繊維表面上の炭素原子の比率})$$

炭素繊維表面のO/Cが0.06より小さいと、繊維表面の親水性が乏しくなり、複数の炭素繊維が形成する毛細管による糸内の水の移動性が低下する傾向がある。そのため、系内の余分な水を効率よく排出できず、発電反応による生成水が蓄積し、カソード電極の水詰まりによるガス拡散性低下を招く傾向がある。

炭素繊維表面のO/Cが0.17以上であると、繊維表面の親水性が高すぎるため、生成水量が少ない場合でもカソード電極の水詰まりによるガス拡散性低下を引き起こす傾向がある。このO/Cの値を満足する本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、繊維表面が適切な親水性を有しているため、複数の炭素繊維が形成する毛細管による織物内の水の移動性が高く、カソード電極の水詰まりを引き起こしにくいという特徴を有する。そのため、系内の余分な水を効率よく排出でき、優れた水管理特性を有する。

炭素繊維表面上における、炭素原子および酸素原子の比率は、X線光電子分光法により測定出来る。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、導電性を増し、表面を平滑にし、水の透過性を制御する目的で、カーボンブラックを表面および／または内部に含むことが好ましい。カーボンブラックの添加方法は、特に限定されないが、たとえば、樹脂等を接着剤として織物に結着する方法が好ましく使用される。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、燃料電池に用いたときの水詰まりを防止する目的で、撥水性の物質を含むことが好ましい。また、前記カーボンブラックの接着剤として、撥水性材料を用いても良い。撥水

性の物質は、特に限定されないが、たとえば、含フッ素化合物や含珪素化合物などが好ましく使用される。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法は、特に限定されず、たとえば、炭素繊維からなる糸を製織することにより炭素繊維織物を製造する方法や、炭素繊維の前駆体繊維を製織することにより前駆体繊維織物を製造し、製造された前駆体繊維織物を、あるいは、市販されている前駆体繊維織物を炭化することにより炭素繊維織物を製造する方法が挙げられる。炭素繊維からなる糸を製織する場合、炭素繊維が切れたり折れたりしやすい。また、出来上がった炭素繊維織物の経糸や緯糸が目ずれしたり、織物端部の経糸または緯糸外れたりしやすいため、後者の炭素繊維前駆体繊維織物を炭化する方法が好ましい。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物を製造するための炭素繊維あるいは炭素繊維前駆体としては、特に限定されず、たとえば、ポリアクリロニトリル系、レーヨン系、フェノール系、ピッチ系の炭素繊維やアクリル耐炎化繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維、ピッチ不融化繊維などを使用することが出来る。特に好ましくは、アクリル耐炎化繊維を用いて製織し、得られた織物を炭化する方法である。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物の製造工程において、炭素繊維前駆体繊維を用いて製織した後、得られた織物をその厚さ方向に加圧する工程を含むことは、炭素繊維織物を、たとえば、電極拡散層等に加工後、これを複数個積層して燃料電池とする際の圧縮によるつぶれを小さくするために、好ましい。

厚さ方向への加圧は、炭化する前または炭化しながら行うことが好ましい。炭化してからの加圧に比べ、炭化前または炭化しながらの加圧の方が、圧縮によるつぶれを小さくする効果大きい。

炭化する前に加圧する方法としては、ロールプレスやベルトプレスに

より連続的に加圧する方法、バッチプレスや荷重を用いて面圧加圧する方法などがある。加圧工程の効率化の点から、連続的に加圧可能なロールプレスやベルトプレスによる方法が好ましい。

加圧時の温度は、 300°C 以下が好ましく、 150 乃至 250°C がより好ましく、 170 乃至 230°C であることが更に好ましい。温度が低すぎる場合、圧縮による変形を小さく、厚みを薄くする効果が十分得られない。アクリル耐炎化繊維を用いた場合、 150°C 以上で顕著な加圧効果が認められる。温度が高すぎる場合、空気中では炭素繊維前駆体繊維の酸化が進行するため、不活性雰囲気での加圧を行う必要がある他、高温のため設備維持や工程管理が難しくなる。アクリル耐炎化繊維の場合、耐炎化処理を経ているため 250°C 以下では酸化、劣化は問題にならない。

加圧がロールでなされる場合、炭素繊維前駆体繊維の折損、更に引張強さの低下を防止するため、加圧を行う2本のロールの少なくとも一方の表面は、ゴム、樹脂、紙、不織布等の柔らかい材料であることが好ましい。この材料は、ゴムやエラストマーであることが特に好ましい。加圧の圧力は、 10 乃至 500 kg/cm であることが好ましく、 50 乃至 300 kg/cm であることがより好ましく、 150 乃至 200 kg/cm であることが更に好ましい。

金属等の硬いロールで加圧を行う場合には、織物の破壊や織物中の繊維の折損、更に引張強さの低下を防止するため、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上のクリアランスを設けること、または、圧力を 5 乃至 200 kg/cm にすることが好ましい。この圧力は、 10 乃至 100 kg/cm であることがより好ましく、 20 乃至 70 kg/cm であることが更に好ましい。

面圧による加圧の場合、その圧力は、 5 MPa 以上であることが好ましい。

炭化しながら炭素繊維前駆体繊維の織物を加圧する場合、炭化工程の少なくとも一部で加圧がなされれば良い。炭化を最高温度約500乃至1,000℃の予備炭化と最高温度1,000℃以上の本炭化の2回に分けて行う場合には、予備炭化、本炭化の少なくとも一方において、織物が加圧されていることが好ましい。加圧の方法としては、ロールやベルトにより連続的に加圧する方法、荷重を用いて面圧加圧する方法、織物をロール状に巻いて炭化し、巻いたときの張力および炭化時の収縮による張力で加圧する方法などがあるが、これらに限定されない。

炭素繊維前駆体繊維の織物をロール状に巻いて炭化する場合、巻いた状態の最表層を当該織物より表面平滑性の高い紙、フィルムや織物で巻くと、最表層までシワなく炭化することができ好ましい。より具体的には、ポリイミドやセロハン、セルロース等の炭化可能かつ炭化時に熔融しない素材や炭素からなる紙、フィルムや織物で炭素繊維前駆体繊維の織物を巻くことがより好ましい。

炭素繊維前駆体繊維の織物を炭化後に加圧する場合、水や有機溶媒等の液状物質に濡れた状態で加圧する方法、あるいは、フッ素樹脂等の樹脂を付着させて加圧する方法が好ましく使用される。更に、炭化後の織物に樹脂を付着させて、その融点または熱変形温度以上で加圧することは更に好ましい。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物には、炭素繊維や炭素繊維前駆体繊維に付着した有機物が炭化して出来た炭素が付着していても良い。この付着した炭素は、炭素繊維織物の加圧による変形を抑制する効果がある一方で、気体透過性や織物の屈曲性を低下させる問題もあり、その重量比は、20%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、2%以下であることが更に好ましい。

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、導電性、流体透過性を生かし

て、ガス拡散電極を初めとする燃料電池用の電極構成材として好ましく用いられる。

また、本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、燃料電池用の導電性シート、特に、燃料電池の電極拡散層として好ましく用いられ、とりわけ溝付きセパレータを有する燃料電池の電極拡散層に好適に用いられる。燃料電池電極に酸素や燃料を供給する流路として溝付きセパレータが用いられる場合、炭素繊維織物の圧縮によるつぶれが大きいと溝部分に対向して圧縮を受けなかった織物が溝に入り込み、酸素や燃料の流路機能を阻害する。厚さが薄く、圧縮によるつぶれの小さい本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、このような流路機能の阻害を効果的に防止出来る。その結果、溝深さを浅くして装置をコンパクトにすることも可能になる。

また、本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、電極拡散層と触媒層とを層状に配置したり、電極拡散層と触媒層と高分子電解質膜とを配置してユニットを形成するのに好ましく使用される。更に、これらの電極拡散層やユニットは、燃料電池の構成材料として好ましく使用される。柔軟で圧縮によるつぶれの小さい本発明の燃料電池用の炭素繊維織物を用いた燃料電池は、振動や衝撃に強くコンパクトであり、移動体用の燃料電池として好適である。コンパクト性の求められる移動体用、なかでも自動車や二輪車用として、特に好適である。

以下、実施例を記載する。実施例に記載のデータは、次の方法により測定された。

圧縮によるつぶれ：

平滑な台上に炭素繊維織物を置き、直径 5 mm のマイクロメーター圧子を上から降ろした。圧子に荷重を加えて面圧 0.15 MPa での厚みを測定、更に荷重を増やして面圧 1.5 MPa での厚みを測定、面圧

0.15 MPa と面圧 1.5 MPa での厚みの差をつぶれとした。つぶれは小さいほど優れている。

電気抵抗：

前述の方法を使用し、次式から求めた。なお、電気抵抗は、低い方が優れている。

$$R = 1,000 V \times S$$

ここで、R：抵抗 ($m\Omega cm^2$)

V：電圧用端子間の電圧 (V)

S：炭素繊維織物の面積 (cm^2)

0.7 A / cm^2 での電圧：

炭素繊維織物に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレンの混合物を塗布し、380℃で熱処理して、カーボン層付き織物を作成した。カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン混合物の付着量は、約 2 mg / cm^2 である。

一方、Nafion 112 (E. I. du Pont de Nemours and Company 製) の両面に、触媒である白金担持カーボンと Nafion の混合物を付着させた膜-触媒シートを用意した。触媒である白金の量は、約 0.5 mg / cm^2 である。

膜-触媒シートをカーボン層を内側に向けた2枚のカーボン層付き織物で挟んで、130℃、3 MPa で加熱加圧して一体化し、膜-電極接合体 (MEA) を得た。

このMEAを溝付きセパレータに挟んで、常法により、電池特性を測定した。電池温度は70℃、水素ガス加湿温度は80℃、空気ガス加湿温度は60℃で、ガス圧力は大気圧である。0.7 A / cm^2 における水素利用率は70%、空気利用率は40%である。電圧は高い方が優れており、0.7 A / cm^2 において0.5 V以上を合格とした。—

引張強さ：

織物を経糸方向に 5 乃至 7 cm、緯糸方向に 1.5 乃至 1.7 cm にカットする。緯糸方向の両端部の経糸数本を取り除いて、5 乃至 7 cm のサンプル途中で切れた経糸がないようにする。サンプルに残った経糸間の幅を測定してサンプル幅とし、スパン 3 cm、引張速度 1 mm/分 で引張試験を行う。最大荷重 (kg) をサンプル幅 (cm) で割った値を引張強さとする。

実施例 1、2、3、4 および 5

アクリル耐炎化繊維の紡績糸（旭化成株式会社製”ラスタン”、 $1/34 \text{ Nm} = 0.029 \text{ g/m}$ ）を用いて平織りの織物を製織した。この織物を不活性雰囲気中で最高温度 650℃、1,950℃の2回に分けて炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度 N 、織度、厚さ、織り糸の幅 W と $N \times W$ を表 1 に示す。

実施例 6

アクリル耐炎化繊維の紡績糸（旭化成株式会社製、 $1/34 \text{ Nm} = 0.029 \text{ g/m}$ ）を経糸に、アクリル耐炎化繊維の紡績糸（旭化成株式会社製、 $2/34 \text{ Nm} = 0.059 \text{ Nm}$ ）を緯糸に用いて平織りの織物を製織した。この織物を不活性雰囲気中で最高温度 650℃、1,950℃の2回に分けて炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度 N 、織度と厚さを表 1 に示す。

実施例 7

アクリル耐炎化繊維（東レ株式会社製）を用いてケン切紡績により紡績糸を得た。紡績糸の織度は $1/40 \text{ Nm} = 0.025 \text{ g/m}$ であった。この紡績糸を用いて平織りの織物を製織した。この織物を不活性雰

囲気中で最高温度 650℃、1,950℃の2回に分けて炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度N、織度と厚さを表1に示す。

実施例 8

実施例1のアクリル耐炎化繊維織物を炭素板に挟み、織物への圧力が 2.8 g/cm^2 にして不活性雰囲気中で最高温度 800℃まで炭化、更に圧力を解除して1,950℃で炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度N、織度、厚さ、織り糸の幅WとN×Wを表1に示す。

実施例 9

実施例1のアクリル耐炎化繊維織物を、鉄ロールとゴムロール各1本からなるロールプレス（鉄ロール200℃、ゴムロール120℃）に通し 200 kg/cm で加圧した。この織物を不活性雰囲気中で最高温度 650℃、1,950℃の2回に分けて炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度N、織度と厚さ、織り糸の幅WとN×Wを表1に示す。

実施例 10、11、12、13および14

実施例5のアクリル耐炎化繊維織物を、鉄ロール2本からなるロールプレス、（ロール温度60、100、125、150、200℃）に通し 50 kg/cm で加圧した。この織物を真空中で最高温度1,950℃で炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度N、織度と厚さを表1に示す。

実施例 15、16、17および18

実施例 5 のアクリル耐炎化繊維織物を、鉄ロール 2 本からなるロールプレス、(ロール温度 200℃) に通し 11、100、150、250 kg/cm で加圧した。この織物を真空中で最高温度 1,950℃ で炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度 N、織度と厚さ表 1 に示す。

実施例 19

実施例 5 のアクリル耐炎化繊維織物を、鉄ロール 2 本からなるロールプレス (ロール温度 200℃) のロールクリアランスを 150 μm に設定し 250 kg/cm で加圧した。この織物を真空中で最高温度 1,950℃ で炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度 N、織度と厚さ表 1 に示す。

実施例 20

0.1 N 硫酸 500 ml をビーカーに入れ、陰極に炭素板、陽極に 8 cm × 8 cm に切り取った実施例 4 の炭素繊維織物を用いて電解処理を行った。電解処理は、48 mA の電流を 125 秒間流すことにより行った。電解処理後の炭素繊維織物を精製水で洗浄後、100℃ のオーブンで 10 分間乾燥させることにより、親水処理済み炭素繊維織物を得た。

実施例 21

0.1 N 硫酸 500 ml をビーカーに入れ、陰極に炭素板、陽極に 8 cm × 8 cm に切り取った実施例 4 の炭素繊維織物を用いて電解処理を行った。電解処理は、48 mA の電流を 250 秒間流すことにより行った。電解処理後の炭素繊維織物を精製水で洗浄後、100℃ のオーブンで 10 分間乾燥させることにより、親水処理済み炭素繊維織物を得た。

比較例 1

アクリル耐炎化繊維の紡績糸（旭化成株式会社製、 $2/34\text{ Nm} = 0.059\text{ g/m}$ ）を用いて平織りの織物を製織した。この織物を不活性雰囲気中で最高温度 650°C 、 $1,950^{\circ}\text{C}$ の2回に分けて炭化させて炭素繊維織物を得た。アクリル耐炎化繊維織物の目付と織り密度、炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度 N 、織度、厚さ、織り糸の幅 W と $N \cdot W$ を表1に示す。

比較例 2

トレカクロス（東レ（株）製）”CO6349B”を不活性雰囲気下で $1,400^{\circ}\text{C}$ に加熱して、サイジングを除去した。炭素繊維織物の目付、織り密度、平均織り密度 N 、織度、厚さ、織り糸の幅 W と $N \times W$ を表1に示す。

比較例 3

0.1 N 硫酸 500 ml をビーカーに入れ、陰極に炭素板、陽極に $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ に切り取った実施例4の炭素繊維織物を用いて電解処理を行った。電解処理は、 48 mA の電流を 500 秒間流すことにより行った。電解処理後の炭素繊維織物を精製水で洗浄後、 100°C のオーブンで 10 分間乾燥させることにより、親水処理済み炭素繊維織物を得た。

実施例1乃至21、比較例1乃至3の圧縮によるつぶれ、電気抵抗、空気透過時の差圧、織物を用いて固体高分子型燃料電池を作成し、 0.7 A/cm^2 の電流を流したときの電圧を表2に示す。なお、比較例1の織物は、塗布したカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレンの剥離が起こり電池特性の測定ができなかった。

表1および2から明らかな通り、本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、厚さが薄く、圧縮によるつぶれが小さい織物で、良好な電池特性を示している。一方、平均織度が 0.03 g/m を越える比較例1および2の織物は、電池特性が劣っている。すなわち、比較例1の織物は、織

物の厚みが相対的に厚く、圧縮によるつぶれが大きかった。また、比較例 2 織物は、電圧が 0.44 V と低かった。

実施例 5 および 10 乃至 14 の比較から、プレス実施により厚みが薄く、圧縮によるつぶれが小さくなること、特に、150℃以上で厚みの薄くなる効果が顕著になることが分かる。

実施例 5 および 14 乃至 19 の比較から、2本の金属からなるロールプレスの圧力を上げると厚みが薄く、圧縮によるつぶれが小さくなることが分かる。一方、表 3 に示すとおり、圧力を高く、特に、100 kg/cm以上にすると、織物の引張強さが低下するので、ロール間のクリアランスを設けたり、適正な圧力を選択する必要がある。

表 4 に示すとおり、実施例 15 および 16 の織物は、繊維表面が適切な親水性を有しているため、電圧がそれぞれ 0.61 V、0.62 V で、実施例 4 の 0.60 よりも更に高かった。一方、比較例 3 は、O/C が 0.17 で、繊維表面の親水性が高すぎるため、電圧が 0.41 V と低かった。

表 1

	耐炎系織物			炭素繊維織物		
	織り密度		目付	目付	織り密度	
	経糸	緯糸	(g/m ²)	(g/m ²)	経糸	緯糸
	(本/cm)	(本/cm)			(本/cm)	(本/cm)
実施例 1	17.0	17.5	104	72	20.0	20.0
実施例 2	24.0	23.0	157	99	28.0	26.0
実施例 3	24.0	17.5	140	88	27.0	20.5
実施例 4	22.0	22.0	150	93	25.5	25.5
実施例 5	22.5	20.0	146	91	25.0	22.5
実施例 6	14.0	18.0	164	102	16.5	20.0
実施例 7	23.0	20.0	126	86	27.0	25.0
実施例 8	17.0	17.5	104	66	20.0	19.0
実施例 9	22.0	22.0	150	92	25.0	25.5
実施例 10	22.5	20.0	146	91	25.0	22.5
実施例 11	22.5	20.0	146	91	25.0	22.5
実施例 12	22.5	20.0	146	91	25.0	22.5
実施例 13	22.5	20.0	146	89	25.0	22.5
実施例 14	22.5	20.0	146	89	25.0	22.5
実施例 15	22.5	20.0	146	90	25.0	22.5
実施例 16	22.5	20.0	146	88	25.0	22.5
実施例 17	22.5	20.0	146	88	25.0	22.5
実施例 18	22.5	20.0	146	87	25.0	22.5
実施例 19	22.5	20.0	146	89	24.5	22.5
実施例 20	22.0	22.0	150	93	25.5	25.5
実施例 21	22.0	22.0	150	93	25.5	25.5

表 1 (続き)

	炭素繊維織物				
	平均織り密度 N (本/cm)	平均織度 (g/m)	厚さ (mm)	幅 W (cm)	N × W
実施例 1	20.0	0.018	0.19	0.028	0.56
実施例 2	27.0	0.018	0.22	0.028	0.76
実施例 3	24.0	0.019	0.22	0.028	0.67
実施例 4	25.5	0.018	0.24	0.030	0.77
実施例 5	24.0	0.019	0.22	0.028	0.67
実施例 6	18.0	0.028	0.25	0.040	0.72
実施例 7	26.0	0.017	0.23	0.026	0.68
実施例 8	19.5	0.017	0.18	0.025	0.49
実施例 9	25.5	0.018	0.20	0.037	0.94
実施例 10	24.0	0.019	0.21	—	—
実施例 11	24.0	0.019	0.20	—	—
実施例 12	24.0	0.019	0.20	—	—
実施例 13	24.0	0.019	0.18	—	—
実施例 14	24.0	0.019	0.17	—	—
実施例 15	24.0	0.019	0.18	—	—
実施例 16	24.0	0.019	0.16	—	—
実施例 17	24.0	0.019	0.15	—	—
実施例 18	24.0	0.018	0.14	—	—
実施例 19	24.0	0.019	0.19	—	—
実施例 20	25.5	0.018	0.24	0.030	0.77
実施例 21	25.5	0.018	0.24	0.030	0.77

表 1 (続き)

	耐炎系織物			炭素繊維織物		
	織り密度		目付	目付	織り密度	
	経糸	緯糸	(g/m ²)	(g/m ²)	経糸	緯糸
	(本/cm)	(本/cm)			(本/cm)	(本/cm)
比較例 1	17.0	15.5	213	133	19.0	17.0
比較例 2	—	—	—	120	9.0	9.0
比較例 3	22.0	22.0	150	93	25.5	25.5

表 1 (続き)

	炭素繊維織物				
	平均織り密度 N (本/cm)	平均織度 (g/m)	厚さ (mm)	幅 W (cm)	N × W
比較例 1	18.0	0.037	0.31	0.050	0.90
比較例 2	9.0	0.066	0.14	0.104	0.94
比較例 3	25.5	0.018	0.24	0.030	0.77

(注:表 1 の実施例 9 および 10 の炭素繊維織物は、織物から経糸および緯糸の判別が出来なかった)

表 2

	炭素繊維織物			
	圧縮による つぶれ (mm)	電気抵抗 ($m\Omega\text{ cm}$)	空気透過時の 差圧 (mmAq)	0.7A/cm ² での 電圧 (V)
実施例 1	0.09	9	0.2	0.51
実施例 2	0.10	11	1.8	0.57
実施例 3	0.10	11	0.6	0.60
実施例 4	0.11	10	1.1	0.60
実施例 5	0.11	10	1.1	0.60
実施例 6	0.11	11	1.0	0.55
実施例 7	0.12	11	0.7	0.58
実施例 8	0.07	12	0.2	0.52
実施例 9	0.09	10	1.4	0.58
実施例 10	0.08	10	1.3	—
実施例 11	0.07	10	1.4	—
実施例 12	0.07	10	1.5	—
実施例 13	0.06	10	1.7	—
実施例 14	0.05	10	1.9	—
実施例 15	0.07	10	—	—
実施例 16	0.05	10	—	—
実施例 17	0.05	10	—	—
実施例 18	0.05	10	—	—
実施例 19	0.07	10	—	—
実施例 20	0.11	10	1.1	0.61
実施例 21	0.11	10	1.1	0.62

表 2 (続き)

	炭素繊維織物			
	圧縮による つぶれ (mm)	電気抵抗 ($m\Omega cm$)	空気透過時の 差圧 (mmAq)	0.7A/cm ² での 電圧 (V)
比較例 1	0.16	10	2.4	—
比較例 2	0.03	8	1.6	0.44
比較例 3	0.11	10	1.1	0.41

表 3

	プレス圧力 (kg/cm)	クリアランス (μm)	引張強さ (kg/cm)
実施例 5	—	—	2.5
実施例 1 4	50	0	2.6
実施例 1 5	11	0	2.7
実施例 1 6	100	0	2.1
実施例 1 7	150	0	1.7
実施例 1 8	250	0	1.1
実施例 1 9	250	150	2.7

表 4

	酸素原子数／炭素原子数 (O/C)
実施例 4	0.01
実施例 20	0.11
実施例 21	0.15
比較例 3	0.17

産業上の利用可能性

本発明の燃料電池用の炭素繊維織物は、織度が小さく厚さの薄い緻密な織物であるので、圧縮による変形が小さく、繊維間の隙間、凹凸の少ないものである。従って、燃料電池用の電極拡散層用として好適に用いることが出来る。

請 求 の 範 囲

1. 燃料電池用の炭素繊維織物において、該織物を構成する経系および緯系の平均織度が、 0.005 乃至 0.028 g/m 、該経系および／または該緯系の織り密度が、 20 本/cm 以上であることを特徴とする燃料電池用の炭素繊維織物。
2. 前記織物の目付が、 50 乃至 150 g/m^2 である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。
3. 前記織物の厚さが、 0.1 乃至 0.3 mm である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。
4. 前記経系および／または前記緯系の織り密度を N （ 本/cm ）とし、糸幅を W （ cm/本 ）としたとき、 $N \times W$ の値が、 0.6 以上である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。
5. 前記織物の圧縮によるつぶれが、 0.15 mm 以下である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。
6. 前記経系および／または前記緯系が、紡績糸である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。
7. 前記織物の電気抵抗が、 $30\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ 以下、かつ、 $14\text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{ sec}$ の空気を前記織物の厚さ方向に透過させたときの差圧が、 5 mmAq 以下である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素

繊維織物。

8. 前記織物の炭素繊維表面上の炭素原子数に対する酸素原子数の比が、0.06以上であり、0.17未満である請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。

9. 前記織物が、カーボンブラックをその表面および／またはその内部に含む請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。

10. 前記織物が、撥水性の物質を含む請求の範囲第1項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物。

11. 請求の範囲第1乃至10項のいずれかに記載の炭素繊維織物により形成された燃料電池用の電極体。

12. 請求の範囲第1乃至10項のいずれかに記載の炭素繊維織物により形成された電極拡散層からなる燃料電池用の電極体。

13. 前記電極拡散層に、触媒層が層状に配置された請求の範囲第12項に記載の燃料電池用の電極体。

14. 前記電極拡散層に、触媒層と高分子電解質膜とが層状に配置された請求の範囲第12項に記載の燃料電池用の電極体。

15. 請求の範囲第11乃至14項のいずれかに記載の電極体を有する燃料電池。

16. 前記電極体に対し、溝付きセパレータが設けられた請求の範囲第15項に記載の燃料電池。

17. 請求の範囲第15または16項に記載の燃料電池が搭載された移動体。

18. 燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法であって、炭素繊維の前駆体繊維からなる前駆体繊維織物をその厚さ方向に加圧する加圧工程と該前駆体繊維織物を炭化する工程とを含むことを特徴とする燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法。

19. 前記加圧工程が、300℃以下の加熱温度で、5乃至500 kg/cmの加圧圧力で行われる請求の範囲第18項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法。

20. 前記炭素繊維の前駆体繊維が、アクリル耐炎化繊維である請求の範囲第18または19項に記載の燃料電池用の炭素繊維織物の製造方法。